

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Andrej PUČKO

**VPLIV VREDNOSTI pH BAKER-ETANOLAMINSKIH
ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV NA IZPIRANJE**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2007

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Andrej PUČKO

**VPLIV VREDNOSTI pH BAKER-ETANOLAMINSKIH ZAŠČITNIH
PRIPRAVKOV NA IZPIRANJE**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF pH VALUE OF COPPER ETHANOLAMINE BASED
WOOD PRESERVATIVES ON LEACHING**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2007

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani. Analiza bakra je bila opravljena v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določil doc. dr. Miha Humarja, za recenzenta prof. dr. Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član:

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član:

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Andrej Pučko

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841
KG	zaščita lesa/bakrovi pripravki/izpiranje/vezava/smrekovina
AV	PUČKO, Andrej
SA	HUMAR, Miha (mentor)/PETRIČ Marko, (recenzent)
KZ	SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2007
IN	VPLIV VREDNOSTI pH BAKER-ETANOLAMINSKIH ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV NA IZPIRANJE
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	VIII, 53 str., 8 pregl., 6 sl., 51 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Bakrove spojine so učinkoviti in zelo razširjeni fungicidi. Nezaдостna fiksacija omejuje uporabo zaščitenega lesa v okoljih, kjer lahko pride do izpiranja aktivnih komponent. Vezavo bakrovih soli v les so v preteklosti reševali z dodajanjem kromovih spojin, danes pa se uveljavlja etanolamin. Z željo izboljšati vezavo baker-etanolaminskih pripravkov smo raziskali vpliv različnih pH vrednosti pripravkov na vezavo zaščitnih sredstev v les. Smrekove vzorce smo po postopku polnih celic impregnirali s 3 različnimi kombinacijami in 2 različnima koncentracijama zaščitnih pripravkov na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarnih amonijevih spojin in bora. Impregnirane vzorce smo 4 tedne sušili, nato pa izprali po standardni metodi SIST EN 1250/2. Delež izpranega bakra v izpirkih smo določili z atomsko absorpcijsko spektroskopijo. Ugotovili smo, da se je pri vzorcih, zaščitenih z raztopino nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,1 \%$), izpral manjši delež bakra kot pri vzorcih, ki so bili prepojeni z zaščitnim pripravkom višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$). Poleg tega je na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov vplivala tudi vrednost pH. Boljšo vezavo baker-etanolaminskih pripravkov smo ugotovili pri vzorcih, ki so bili impregnirani s pripravki z nižjimi, manj bazičnimi vrednostmi pH.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*841
CX wood preservation/copper based preservatives/leaching/fixation/spruce wood
AU PUČKO, Andrej
AA HUMAR, Miha (supervisor)/PETRIČ, Marko (reviwer)
PP SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2007
TI INFLUENCE OF pH VALUE OF COPPER ETHANOLAMINE BASED WOOD PRESERVATIVES ON LEACHING
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO VIII, 53 p., 8 tab., 6 fig., 51 ref.
LA sl
AL sl/en
AB The most important disadvantage of copper based preservatives is low copper fixation on wood components. This is an important drawback, when impregnated wood is used in conditions where leaching of active components is possible. Copper fixation used to be improved with the addition of chromium compounds. Nowadays, it is mainly combined with ethanolamine and octanoic acid. It has already been proven that ethanolamine reacts with wood and copper, resulting in improved Cu fixation. On the other hand, octanoic acid has hydrophobic mode of action. In order to optimize the composition of copper-ethanolamine based wood preservative, influence of pH value on copper leaching was examined. To elucidate those questions, specimens made of Norway spruce were impregnated with different aqueous solutions on the basis of copper, ethanolamine, octanoic acid, quaternary ammonium compounds and boron. Leaching was performed according to the modified standard procedure SIST EN 1250/2. Copper content in leachates was determined using atomic absorbtion spectroscopy. Specimens impregnated with the solutions of lower copper concentration ($c_{Cu} = 0.1 \%$) were less prone to leaching than the ones impregnated with specimens of higher concentration ($c_{Cu} = 0.5 \%$). Besides that, pH value of preservative solution has significant influence on copper fixation as well. In general, the best fixation was determined at specimens impregnated with copper-ethanolamine solutions of the lowest, the least alkaline pH values.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VI
Kazalo slik	VII
Krajšave in simboli	VIII
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA	3
2.2 ZAŠČITA LESA	5
2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev	5
2.3 EU ZAKONODAJA	6
2.4 KEMIČNA ZAŠČITA LESA	7
2.4.1 Razvrščanje kemičnih zaščitnih sredstev	8
2.4.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva	8
2.4.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva	11
2.4.2 Postopki zaščite lesa	13
2.5 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA	15
2.5.1 Baker kot element in njegovo delovanje	15
2.5.2 Vezava bakra v les	15
2.5.3 Najnovejši bakrovi pripravki za zaščito lesa	17
3 MATERIAL IN METODE	19
3.1 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN VZORCEV	19
3.1.1 Priprava mešanic zaščitnih pripravkov	19
3.1.2 Priprava vzorcev	23
3.2 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA	23
3.2.1 Fiksacija pripravkov	24
3.2.2 Določanje navzema	24
3.3 IZPIRANJE BAKRA	24
3.4 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA	25
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	26
4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	26
4.2 IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA	27
4.2.1 Vpliv koncentracije na izpiranje	27
4.2.2 Vpliv sestave pripravka na izpiranje	29
4.2.3 Vpliv pH vrednosti na izpiranje	31
5 SKLEPI	36
6 POVZETEK	37
7 VIRI	38
ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na izpostavitvev lesa	4
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje ogroženosti	4
Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov	19
Preglednica 4: Sestava zaščitnih pripravkov za impregnacijo lesnih vzorcev. Koncentracija bakra v izhodiščnem pripravku je bila 0,5 %	20
Preglednica 5: Koncentracija in vrednost pH uporabljenih pripravkov	22
Preglednica 6: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov	26
Preglednica 7: Deleži izpranega bakra iz lesa v odvisnosti od koncentracije aktivnih učinkovin in sestave baker-etanolaminskimi pripravkov. Prikazani so podatki za pripravke z nespremenjenimi vrednostmi pH	28
Preglednica 8: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od vrednosti pH	31

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Povprečni mokri navzem pri vzorcih, vakuumsko impregniranih z različnimi baker-etanolaminskimi zaščitnimi pripravki	27
Slika 2: Delež izpranega bakra iz smrekovega lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi zaščitnimi pripravki	29
Slika 3: Delež izpranega bakra iz smrekovega lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki	30
Slika 4: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega s CuE pripravkom v odvisnosti od različnih pH vrednosti	32
Slika 5: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega s CuEO pripravkom v odvisnosti od različnih pH vrednosti	33
Slika 6: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega s CuEOQ pripravkom v odvisnosti od različnih pH vrednosti	34

KRAJŠAVE IN SIMBOLI

Simbol:	Opis:	Enota:
CuE	Pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata in etanolamina	
CuEO	Pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata, etanolamina in oktanojske kisline	
CuEOQ	Pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata , etanolamina, oktanojske kisline, quata in topbora	
QUAT	Kvartarna amonijeva spojina, akildimetilbenzil amonijev klorid	
DV	Destilirana voda	
$r^{(v)}$	Mokri navzem impregniranih vzorcev lesa	kg/m ³
m_1	Masa vzorca pred impregniranjem	kg
m_2	Masa vzorca po impregniranju	kg
V	Volumen vzorca	m ³
SIST EN	Slovenski standard	
AAS	Atomska absorpcijska spektroskopija	

1 UVOD

Zaščita lesa je področje, ki proučuje ukrepe za preprečevanje procesov razgradnje lesa. Njen namen je izboljšati odpornost in trajnost lesa ter razširiti njegovo uporabnost. Les kot konstrukcijski, gradbeni in dekorativni material se od ostalih materialov razlikuje po svoji lepoti, toplini, naravnosti in vsestranski uporabnosti. Kot organska snov je podvržen vplivom biotskih in abiotskih procesov razkroja. V naravi so ti procesi nujno potrebni, pri izdelkih iz lesa pa želimo ta pojav čim bolj zaustaviti s konstrukcijskimi rešitvami ali s kemično zaščito lesa.

V našem podnebnem pasu prevladujejo predvsem manj odporne drevesne vrste (smreka, jelka in bukev), ki v stiku z zemljo hitro propadejo. Njihovo trajnost v tretjem in četrtem razredu izpostavitve lahko najbolj učinkovito podaljšamo s kemično zaščito. Najboljšo zaščito dosežemo predvsem z globinsko prepojitvijo lesa oz. z impregnacijo. Ker lahko kemična zaščitna sredstva delujejo škodljivo na človeka in obremenjujejo okolje, si zadnja leta prizadevamo, da uporabljamo kemično zaščito le tam, kjer je to nujno potrebno in kjer lesa ne moremo zaščititi na drugi, okolju prijaznejši način. K temu je pripomogla tudi okoljska ozaveščenost, povezana z vedno ostrejšimi zahtevami in standardi. To narekuje razvoj novih postopkov in naravi manj škodljivih zaščitnih sredstev, ki bodo delovala čimbolj selektivno na škodljivce in bodo po koncu življenjske dobe bio-razgradljiva.

Bakrove spojine se v zaščiti lesa uporabljajo že skoraj 200 let. Njihova učinkovitost ter sprejemljiv vpliv na okolje sta najpomembnejša razloga, da se te spojine uporabljajo še danes. Bakrove učinkovine se brez dodatkov slabo vežejo v les, zato jih uporabljamo v kombinacijah z različnimi spojinami. Zelo znana je kombinacija bakrovih, kromovih in arzenovih soli (CCA). Ta pripravek se je v praksi odlično izkazal in še danes se v številnih državah uporablja mešanica, katere sestava je bila optimizirana pred več kot 30 leti (Richardson, 1997). Zaradi strupenosti so kasneje arzen v CCA pripravkih nadomestili z borom in ta pripravek poimenovali CCB. Danes so zaradi rakotvornosti prepovedane tudi kromove spojine in zato jih v EU ne smemo več uporabljati.

V zadnjih letih potekajo tudi številne raziskave, kako izboljšati vezavo bakrovih spojin v les brez dodatka kromovih spojin. Ena od možnih rešitev je kombinacija z vodno raztopino amoniaka. Zaradi ostrega vonja, draženja in neprimerne videza lesa se ti pripravki niso najbolj uveljavili. Namesto amoniaka so se bistveno bolj uveljavili amini. Še posebej dobro delujejo amini, ki so danes že sestavina številnih komercialnih zaščitnih pripravkov za les (Cu-HDO, ACQ, Tanalith E, Kuproflorin...). Interakcij aminov in bakrovih spojin z lesom pa v celoti še ne poznamo. Znano je, da amini reagirajo tako s funkcionalnimi skupinami lignina kot tudi celuloze (Humar, 2003).

Z razvojem bakrovih pripravkov za les se že 20 let ukvarjajo tudi na Oddelku za lesarstvo. Na Katedri za patologijo in zaščito lesa so v zadnjih letih razvili zelo učinkovit pripravek, kjer so vezavo bakrovih učinkovin izboljšali s kombinacijo etanolamina in oktanojske kisline (Feltrin, 2003).

Na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov vplivajo številni dejavniki: postopek nanašanja, koncentracija, sestava, temperatura vezave, lesna vrsta... Namen naloge je raziskati, kako na vezavo teh pripravkov vpliva vrednosti pH baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov in določiti optimalno vrednost pH zaščitnega pripravka na osnovi bakra in etanolamina.

2 PREGLED OBJAV

2.1 ODPORNOST IN TRAJNOST LESA

Les, kot organski material, je ves čas izpostavljen različnim biotičnim in abiotičnim dejavnikom, ki povzročajo njegovo propadanje. Abiotični dejavniki so dejavniki nežive narave in delujejo mehansko, fizikalno in kemijsko. Najpomembnejši abiotični razgrajevalec je ogenj, saj uniči velike količine lesne mase.

Biotični dejavniki pa so dejavniki žive narave. Mednje prištevamo bakterije, glive in insekte. Najpomembnejši biotični vzrok razgradnje lesa v našem podnebnem pasu so glive razkrojevalke lesa. V naravi je razkroj lesa nujno potreben, saj je del naravnega kroženja snovi. Za gospodarsko uporabo pa je ta proces prehitel in nezaželen, zato ga želimo čim bolj upočasniti.

Proces razgradnje lesa lahko upočasnimo z uporabo kemičnih in nekemičnih postopkov zaščite. Slednji imajo prednost zaradi dejstva, da lahko kemična zaščitna sredstva škodljivo delujejo na človeka in na onesnaževanje okolja. Vrsto zaščitnega sredstva in način zaščite izberemo glede na mesto uporabe lesa in glede na drevesno vrsto. Glede na mesto uporabe ločimo pet evropskih razredov izpostavitve (SIST EN 335 – 1/2, 1992) (Preglednica 1).

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na izpostavitve lesa (SIST EN 335 – 1/2, 1992).

Razred izpostavitve	Izpostavitveni položaj	Vlaženje	Vsebnost vlage
I.	nad tlemi, pokrito	stalno suho	pod 20%
II.	pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	občasno močenje	občasno nad 20%
III.	nad tlemi, nepokrito	pogosto močenje	pogosto nad 20%
IV.	v tleh ali vodi	stalno izpostavljen močenju	stalno nad 20%
V.	v morski vodi	stalno izpostavljen močenju morske vode	stalno nad 20%

Vsak izmed navedenih razredov zahteva primerno stopnjo zaščite glede na potencialne škodljivce, ki ogrožajo les v posameznem razredu izpostavitve (Preglednica 2).

Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na povzročitelje ogroženosti (SIST EN 335 – 1/2, 1992).

Razred izpostavitve	Izpostavitveni položaj	Povzročitelji ogroženosti			
		Insekti	Glive	Izpiranje	Modrivke
I.	nad tlemi, pokrito	+	-	-	-
II.	pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	+	+	-	-
III.	nad tlemi, nepokrito	+	+	+	+/-
IV.	v tleh ali vodi	+	+	+	+
V.	v morski vodi	+	-	+	-

V četrtem razredu izpostavitve, kjer je lesni izdelek v stalnem stiku z zemljo ali vodo, je le-ta najbolj izpostavljen delovanju škodljivcev.

2.2 ZAŠČITA LESA

2.2.1 Zgodovina razvoja zaščitnih sredstev

Zaščito lesa kot znanstveno disciplino poznamo šele dve stoletji. Vendar so se ljudje s ščitenjem lesa ukvarjali že veliko prej. Stare civilizacije so les namakale v morski ali slani vodi in ga obžigale. V starem Egiptu so že začeli uporabljati arzen in različne anorganske soli (Na, Cl, S) za mumificiranje in zaščito predmetov, ki so jih prilagali umrlim. Egipčansko znanje so nadgradili stari Grki in Rimljani ter ostale stare civilizacije.

Začetek industrijske zaščite lesa sega v 19. stoletje, ko so uvedli kotelske postopke in pričeli uporabljati vodotopne anorganske soli in kreozotno olje. Leta 1832 je Kyan uvedel postopek potapljanja lesa v živosrebrovo raztopino, šest let pozneje pa je Moll patentiral uporabo katranskega olja. Istega leta je Bethell izumil kotelski postopek impregnacije lesa s katranskim oljem z uporabo nadtlaka (postopek polnih celic). To odkritje ga uvršča med začetnike industrijske zaščite lesa. Naslednje leto je Boucherie patentiral metodo, s katero je vodo v sveži beljavi lesa nadomestil z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Velika slabost tega sredstva je bila slaba fiksacija v les in izpirljivost bakra iz lesa. Leta 1902 je Rüpping patentiral metodo zaščite praznih celic s kreozotnim oljem (Kervina - Hamović, 1990).

Veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les pa predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Dokazal je, da se normalno topne bakrove soli z dodajanjem kroma vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Zaradi rakotvornosti kromovih spojin so njihovo uporabo v EU prepovedali, v številnih drugih državah pa močno omejili (Zyskowski in Kamdem, 1989; Tang in Ruddick, 1994; Jiang in Ruddick, 1999; Zhang in Kamdem, 2000a; Humar in sod., 2003). Les, zaščiten s tem pripravkom, pa ni bil odporen proti insektom, predvsem termitom. Leta 1933 je indijski raziskovalec Sonti Kamesan odkril, da krom ne izboljša samo fiksacije bakra v les, ampak tudi arzena. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo CCA pripravek. Arzen pa v tem pripravku ne igra le vloge insekticida, temveč tudi sekundarnega fungicida proti mnogim

na baker tolerantnim organizmom, kot so nekateri glivni izolati rodu *Antrodia*. Les po impregnaciji s CCA solmi postane rjavo-zelene barve.

CCA soli so učinkovite proti najpomembnejšim biološkim škodljivcem. Kasneje so arzen zaradi strupenosti nadomestili z borom in ta pripravek poimenovali CCB. V praksi se je izkazalo, da so CCB soli posebno primerne za iglavce, ker je mogoče doseči dobro penetracijo bora v les zaradi podaljšane difuzije borovih spojin. Življenjska doba s CCA ali CCB zaščitenega lesa, v stiku z zemljo, je med 30 in 50 let, kar je odvisno od pogojev v tleh ter načina in kvalitete zaščite. Odsluženi zaščiteni les, zaradi vsebnosti strupenih težkih kovin, uvrščamo med nevarne odpadke. Sežiganje odsluženega lesa, zaščitenega z anorganskimi solmi, ni dovoljeno (Pasek in McIntyre, 1993; Nurmi in Lindros, 1994; Humar in Pohleven, 2003).

Na področju zaščite lesa se je v zadnjih nekaj letih zgodilo več sprememb kot prej v dvestotih letih, predvsem v okoljski ozaveščenosti, ki je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov, brez vsebnosti težkih in strupenih kovin ter topil. Na trgu je že nekaj let dostopen termično modificiran, v zadnjem času pa tudi acetiliran les. Tak les ima številne prednosti, žal pa zaenkrat večji razmah preprečuje relativno visoka cena (Preston, 2000).

2.3 EU ZAKONODAJA

Ker lahko biocidi ogrožajo okolje in ljudi, je področje zaščite lesa regulirano s številnimi evropskimi smernicami in direktivami. Direktiva o biocidih (Biocidal Products Directive – BPD, 1998) uvršča biocide v 23 razredov, med katerimi je tudi razred, ki pokriva zaščito lesa (8. razred: Biocidi za konzerviranje lesa). Vanj so uvrščeni pripravki, ki jih uporabljamo za zaščito lesa pred nezaželenim obarvanjem, zaradi okužbe z glivami modrivkami in plesnimi, pred trohnenjem, pred insekti in pred gorenjem. Uporabljamo jih lahko kot preventivno, naknadno ali kurativno zaščito lesa. Za zaščito lesa BPD dovoljuje uporabo le še 33 aktivnih učinkovin. Dejstvo je, da bo v prihodnosti na trgu dostopnih manj aktivnih učinkovin, kot jih je danes. Vsi zaščitni pripravki, ki vsebujejo biocide, ki jih BPD ne odobrava, so bili po 1. septembru 2006 umaknjeni s trga (BPD, 1998). Aktivne

učinkovine, ki jih ni bilo na trgu pred 14. majem 2000, pa so uvrščene v skupino novih biocidov, katerih seznam ni javen.

Zaradi direktive EU o organskih topilih (Solvent Emissions Directive, 1999) se bo zmanjšala uporaba organskih topil za zaščito lesa. Ta direktiva dopušča 11 kg topila/m³ kot maksimalni navzem topila pri zaščiti lesa, sicer moramo zagotoviti drag sistem za lovljenje par in recikliranje topil. To je eden izmed razlogov, da je večino organskih biocidov moč dobiti tudi v obliki vodnih emulzij.

V svetu se velika skrb posveča vse obsežnejšemu odlaganju odsluženega zaščitenega lesa na deponije. Odlaganje je najmanj primerna rešitev za reševanje te problematike, kajti količina biocidov v lesu je relativno majhna v primerjavi s celotnim volumenom lesa (Humar, 2004b). Evropske države so se v skladu z direktivo o odlaganju odpadkov (Landfill Directive, 1999) zavezale, da bodo omejile odlaganje bio-razgradljivih odpadkov, še posebej lesa, kjer prihaja do anaerobnega razkroja polioz in tvorbe toplogrednega plina metana. Prav tako so se zavezale za prepoved prostega sežiganja zaščitenega lesa, ki vsebuje visoke vsebnosti težkih kovin: arzena, kloriranih ogljikovodikov in policikličnih ogljikovodikov, kar je v skladu z direktivo o sežiganju odpadkov (Incineration of Waste Directive, 2000).

2.4 KEMIČNA ZAŠČITA LESA

Kemična impregnacija lesa je ukrep, s katerim v les pred njegovo uporabo vnesemo potrebno količino kemičnih snovi, ki ga varujejo pred lesnimi škodljivci. Ker je les hrana za številne lesne škodljivce, postane s kemično zaščito za škodljivce strupen ali vsaj odbijajoč (Kervina - Hamović, 1990).

S stališča napadenosti lesa s škodljivci delimo kemično zaščito na:

- preventivno kemično zaščito lesa (v les vnašamo zaščitna sredstva, ko ta še ni v uporabi in poškodovan),
- naknadno kemično zaščito lesa (ko želimo poprej impregniranemu lesu ali ne impregniranemu lesu podaljšati trajnost),

- represivno kemično zaščito lesa (zaščito lesa izvajamo, ko je les že napaden z lesnimi škodljivci).

Pred postopkom kemične zaščite lesa je potrebno izbrati pravilno kemično sredstvo in ustrezeni postopek, s katerim sredstvo vnesemo v les. Tudi najboljše kemično sredstvo je brez učinka, če ni dovolj globoko in v zadostni količini prodrlo v les.

2.4.1 Razvrščanje kemičnih zaščitnih sredstev

Glede na vrsto kemične spojine lahko zaščitna sredstva za les razdelimo na organska in anorganska. Po delovanju pa na insekticide, fungicide in na sredstva s kombiniranim delovanjem (Kervina - Hamović, 1990).

Ker lahko kemična zaščitna sredstva delujejo škodljivo na človeka in onesnažujejo okolje, si zadnja leta prizadevamo, da uporabljamo kemično zaščito le tam, kjer je to nujno potrebno in kjer lesa ne moremo zaščititi na drug, okolju prijaznejši način. K temu je pripomogla okoljska osveščenost z vedno ostrejšimi zahtevami in standardi, zaradi katerih kemična zaščitna sredstva zadnje čase doživljajo korenite spremembe in nove uveljavitve glede delitev (Pohleven in Petrič, 1992):

- klasična kemična zaščitna sredstva,
- novejša kemična zaščitna sredstva,
- kemična sredstva v razvoju – v zadnjem času je večina raziskav usmerjenih v razvoj novih postopkov zaščite lesa in novih zaščitnih sredstev, ki so okolju prijaznejša in neškodljiva človeku.

2.4.1.1 Klasična kemična zaščitna sredstva

Med klasična kemična zaščitna sredstva prištevamo:

- kreozotno olje,
- zaščitne pripravke na osnovi bakra,
- zaščitne pripravke na osnovi kromovih spojin (v EU so prepovedani),
- zaščitna sredstva na osnovi bora,

- kovinske naftenate (v EU so prepovedani).

Kreozotno olje je kompleksni produkt, ki je bil včasih pridobljen s suho destilacijo premoga. Danes ga pridobivajo večinoma z destilacijo nafte. Zmesi vsebujejo veliko okolju škodljivih snovi (fenoli, antracen, piren, naftaleni, katranske kisline...). Zelo pogosto se je katransko olje uporabljalo za impregnacijo železniških pragov in drogov. Ima dobre fungicidne in insekticidne lastnosti, je netopen v vodi in se iz lesa praktično ne izpira. Pomanjkljivost kreozotnega olja je sproščanje strupenih hlapov med postopkom impregnacije ter dejstvo, da po uporabi predstavlja posebni odpadek. V Sloveniji je uporaba kreozotnega olja za zaščito lesa dovoljena, če je koncentracija benzo[a]pirenov nižja od 50 ppm.

Zaščitni pripravki na osnovi Cu spojin se za zaščito lesa uporabljajo že od leta 1742. So fungicidi večinoma modre barve, izpirljivi in deluje nekoliko korozivno. Bakrove spojine se uporabljajo kot samostojni fungicid ali pa v kombinaciji z drugimi solmi (kromove, arzenove, borove...) in so najbolj razširjeno sredstvo v agronomiji in lesarstvu. Delujejo na nivoju membrane gliv, prav tako pa vplivajo na encimatske procese gliv. Glive iz rodu *Poria* in *Antrodia* so nanje postale odporne. S testi na podganah je bilo pri bakrovem sulfatu ugotovljeno, da zaužite doze (LD50 (oralno, podgane)) do 500 mg/kg telesne teže povzročijo hujšanje, zaužite doze do 960 mg/kg pa že povzročijo resne okvare notranjih organov (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992). V EU so danes dovoljeni le bakrovi pripravki v obliki bakrovega(II) oksida, bakrovega(II) hidroksida/karbonata ter CuHDO.

Zaščitna sredstva na osnovi kroma so zaenkrat v EU prepovedana, vendar se lahko zgodi, da bo prepoved preklicana. V to skupino spadajo sredstva iz sistemov baker-krom-arzen (CCA), baker-krom-bor (CCB), baker-krom-fosfor (CCP), baker-krom-fluoroborat (CCFB). V navedenih kombinacijah služi krom kot sredstvo za vezavo biocidnih substanc v lesu. Šestvalentni kromovi ioni pri izdelavi teh zaščitnih sredstev in postopkih impregnacije so močno strupeni in pomenijo veliko nevarnost za človeka in okolje. V stiku z lesom se ti ioni hitro reducirajo v netoksično in nerakotvorno trivalentno obliko. Problem lahko nastane pri mikrobiološki razgradnji lesa, ko krom preide v šestvalentno obliko (Pohleven in Petrič, 1992; Zabel in Morell, 1992; Eaton in Hale, 1993). Zaradi

kancerogenosti so uporabo kromovih spojin za zaščito lesa v EU zaenkrat prepovedali. Pričakujemo, da bo tudi v drugih državah uporaba teh pripravkov strožje regulirana (Pohleven, 1998).

Zaščitna sredstva na osnovi bora vsebujejo večinoma borovo kislino in borate. Te snovi delujejo toksično na večino ksilofagnih insektov in gliv. So brez vonja, ne izparevajo in po impregnaciji ne vplivajo na mehanske lastnosti ter barvo lesa, izboljšajo pa protipožarno odpornost. Za doseganje dobre odpornosti proti ognju potrebujemo višje navzeme bora kot je potreben za zaščito lesa proti glivam in insektom (Envirotech Ventures International, 2002). Toksičnost borovih spojin je za sesalce minimalna in je primerljiva s toksičnostjo običajne kuhinjske soli. LD50 je v povprečju 3500 mg/kg testnih živali. Njihova največja pomanjkljivost je slaba vezava in posledično velika izpirljivost iz lesa. Zato se lahko uporabljajo za zaščito izdelkov v pokritih prostorih, ki niso izpostavljeni izpiranju.

V zadnjih 15 letih se uporablja nov, dokaj preprost in učinkovit postopek zaščite lesa s trimetilboratom (ester borove kisline – TMB). Les je v komori s pod pritiskom izpostavljen param trimetilborata. V lesu trimetilborat reagira z vodo. Pri tem nastane borova kislina, kot stranski produkt pa se sprošča metanol, ki ga lahko ponovno uporabimo za sintezo novega pripravka (1):



Prednost postopka je večja okoljska sprejemljivost. Obdelan les je po končanem postopku suh in primeren za takojšnji transport in nadaljnjo obdelavo. To pomeni, da s tem postopkom skrajšamo čas impregnacije lesa (Thompson, 1991). Med samim potekom zaščite pa ni opaziti večjih dimenzijskih sprememb (Solo-Gabriele in sod., 2000). Žal pa se borove spojine, v kolikor ne zaščitimo lesa tudi s površinskimi premazi, iz njega izpirajo.

Kovinski naftenati so spojine kovin s ciklopentanskimi in cikloheksanskimi kisljinami. Delujejo kot fungicidi in termiticidi. Najpogosteje uporabljamo bakrov naftenat, ki les obarva modro-zeleno, cinkov naftenat, ki je brezbarven, rjavo pa les obarva železov naftenat. To so vodoodbojna in za človeka manj toksična zaščitna sredstva. Slaba stran

naftenatov je, da ne delujejo insekticidno, da obarvajo les ter so nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992). Danes je njihova uporaba v EU prepovedana.

Lindan (gama-heksaklorocikloheksan, gama-HCH) je izrazit želodčni strup in respiratorni insekticid, ki deluje preko dihal. Uporablja se za preventivno in kurativno zaščito lesa pred insekti v kombinaciji s fungicidi. Dobro penetrira v les in je nekoliko koroziven. Zaradi njegove stabilnosti, kancerogenosti in vpliva na plodnost je pri nas od leta 1988 prepovedan.

Pentaklorofenol (PCP) je kristalna sol, topna v mineralnih oljih in organskih topilih. Ima odlično fungicidno in delno insekticidno delovanje ter dobro sposobnost vezave v les. Je najučinkovitejše odkrito fungicidno sredstvo. Zaradi škodljivih vplivov na človeka ni primeren za notranjo uporabo. V Evropi so zaradi kancerogenosti njegovo uporabo prepovedali. V Sloveniji je njegova uporaba prepovedana že od leta 1989.

2.4.1.2 Novejša kemična zaščitna sredstva

Pri razvoju novega zaščitnega sredstva je potrebno posebno pozornost posvetiti topilom. Okoljsko najprimernejše topilo je voda. Ker se mnogo aktivnih komponent zaščitnih sredstev ne raztaplja v vodi, se uporabljajo tudi druge rešitve. Z ekološkega vidika so naravna topila, kot so terpentinsko olje in alkoholi, bolj primerna od sintetičnih (Pohleven in Petrič, 1992).

Med novejša kemična zaščitna sredstva prištevamo:

- piretrine in piretroide,
- triazole,
- izotiazolone,
- bakrov kompleks Cu-HDO,
- alkilamonijeve spojine
- karbamate (IPBC = 3-jodo-2propinil butil karbamat),

- juvenilne in rastne hormone.

Piretrini in piretroidi: piretrini so naravni biocidi, ki so zelo učinkoviti za širok spekter žuželk. So mešanica šestih estrov krizantemske ali piretrinske kisline. Ker so manj strupeni za sesalce, se poleg zaščite lesa uporabljajo tudi v kmetijstvu, hortikulturi in veterini. Njihova največja pomanjkljivost je nestabilnost v lesu. Poleg tega pa je njihovo pridobivanje bistveno dražje kot sinteza piretroidov. Pojavlja pa se nova alternativa pridobivanja piretrinov s pomočjo rastlinskih tkivnih kultur bolhača (*Tanacetum cinerariifolium*), ki bi naj bila cenejša, vendar je še v začetnih fazah aplikacije. Piretroidi so sintetični piretrini, za katere je značilna visoka stopnja kontaktne toksičnosti za vrsto ksilofagnih insektov in dobra obstojnost v lesu. So šibkega vonja in biološko razgradljivi. Najpogosteje uporabljena sintetična piretroida sta deltametrin in permetrin, ki ju najdemo v večini insekticidov, ki jih uporabljamo v vsakdanjem življenju (Biokil, Pips, Belles, Belocid...). Piretroidi so uspešno nadomestili prepovedani Lindan, saj so učinkoviti že v manjših koncentracijah, so manj toksični za sesalce ter ne prihaja do bioakumulacije v organizmih, kot na primer pri Lindanu (Unger in sod., 2001). Zelo strupeni so za vodne organizme.

Triazolji so fungicidi, ki so v zaščitnih sredstvih za les zelo uspešno nadomestili prepovedan pentaklorofenol. V les dobro penetrirajo in se iz njega ne izpirajo. Topni so v vodi in organskih topilih ter kompatibilni z insekticidi iz skupine piretroidov. Toksikološki podatki kažejo, da je sredstvo ekološko sprejemljivejše kot pentaklorofenol. Problem triazolov je biorazgradljivost ter visoka škodljivost za vodne organizme. Za zaščito lesa se najpogosteje uporabljata vodotopni propiconazol ter v organskih topilih topen tebuconazol, ki sta stabilna in se ne izpirata iz lesa (Unger in sod., 2001).

Izotiazoloni predstavljajo obetavne aktivne spojine. Imajo dobre fungicidne in baktericidne lastnosti, nekateri izotiazoloni pa delujejo tudi insekticidno. So nizko toksični za sesalce in biološko razgradljivi, kar jih uvršča med okolju prijaznejše biocide za zaščito lesa.

Bakrov kompleks Cu-HDO uvrščamo med fungicide in je v alkalnem okolju topen v vodi, v kislem pa izpade kot netopna sol. V les se veže s kristalizacijo zaradi spremembe

vrednosti pH impregniranega lesa. Zato ne potrebuje komponente za fiksacijo. Aktivne sestavine zaščitnega sistema Wolmanit CX 10 na osnovi Cu-HDO so bakrov oksid (CuO) 61,5 %, borova kislina (H₃BO₃) 24,5 % in bakrov HDO 14 %. Cenovno je ta pripravek povsem primerljiv s klasičnimi pripravki in predstavlja alternativo prepovedanim sredstvom na osnovi baker-krom (Unger in sod., 2001; Lebow, 2004).

Alkilamonijeve spojine (AAC) delimo v dve skupini zaščitnih snovi. V prvo spadajo primarni, sekundarni in terciarni amini. V drugo pa kvartarne amonijeve soli. Alkilamonijeve spojine so, zaradi prepovedi uporabe kromovih soli, začeli dodajati vodotopnim bakrovim spojinam (bakrov sulfat ali bakrov hidroksid) za boljšo fiksacijo v les. Prednost te kombinacije je, da lahko tako zaščiteni les uporabljamo tudi v stiku z zemljo (drogovi), večino pa se uporablja za konstrukcijske izvedbe (ostrešja, ograje). Dandanes se AAC veliko uporabljajo, ker imajo nizko toksičnost za sesalce, delujejo fungicidno, baktericidno, termiticidno in algicidno (Humar, 2004a).

Karbamati (IPBC - 3-jodo-2-propilbutil karbamat) delujejo fungicidno in insekticidno ter se v lesu dobro fiksirajo. Uporabljajo se večinoma za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva. Nevarno je le izhajanje joda pri impregnaciji, saj nekoliko draži kožo in oči. Veljajo za enega okoljsko najprimernejših fungicidov (Humar, 2004a).

2.4.2 Postopki zaščite lesa

S postopki zaščite lesa želimo doseči čim boljšo penetracijo zaščitnega sredstva v les. Pri enostavnih postopkih je impregnacija slabša, kot če uporabimo zahtevnejše postopke impregnacije (Kervina-Hamović, 1990). V praksi se uporabljajo naslednji postopki impregnacije:

- Premazovanje je najbolj preprost in znan postopek zaščite lesa. Zaščitno sredstvo prodre v les le nekaj milimetrov, odvisno od vrste pripravka in stanja lesa.
- Brizganje daje podobne rezultate kot premazovanje. Prednost je v tem, da z njim lahko vnesemo sredstvo v razpoke lesa, ga lažje izvajamo in je hitrejši. Večje pa so izgube sredstva in s tem povezano onesnaževanje okolja.

- Oblivanje je postopek, ki ga lahko izvajamo ročno ali pa v posebnih kanalih. Z oblivanjem dosežemo samo površinsko zaščito, kar ne zadošča za les, ki je namenjen zunanji uporabi.
- Potapljanje je dokaj dolgotrajen postopek, ki ga lahko izvajamo doma v preprostih sodih ali pa industrijsko v bazenih. Les potapljamo pod gladino zaščitnega sredstva.
- Osmozni postopek se uporablja za zaščito sveže hlodovine. Lesu odstranimo skorjo in prvo braniko, nato pa ga premažemo z zaščitno pasto anorganskih soli. Sredstvo prodira iz zunanosti v notranjost zaradi difuzije, z mesta večje na mesto manjše koncentracije.
- Boucherie postopek se je v preteklosti pogosto uporabljal za zaščito popolnoma svežega lesa (hlodovina). Neolupljenemu lesu so v beljavi zamenjali sokove z vodotopnim pripravkom.
- Kotelski postopki: princip vseh kotelskih postopkov je kombinacija vakuumu in nadtlača v določeni višini in trajanju. S temi postopki dosežemo globinsko prepojitev lesa. Najbolj znani so:
 - Bethellov postopek - celice so po impregnaciji polne - postopek polnih celic.
 - Rüpingov postopek - z začetnim nadtlačom dosežemo izpodrivanje sredstva iz celic lesa. Po impregnaciji so celice prazne - postopek praznih celic.
 - Lowryev postopek- podoben je Rüpingovemu postopku, le da ni začetnega nadtlača. Les zalijemo in impregnacija poteka pri nadtlaču.
 - Postopek dvojnega vakuumu - vakuum vzpostavimo dvakrat, pri čemer dosežemo višji navzem.
 - Oscilacijski postopek temelji na izmenjavanju vakuumu in nadtlača do 300 krat.
 - Plinski postopek ali postopek s TMB (trimetilboratom).
 - Superkritični postopek - kot medij uporabimo superkritični ogljikov dioksid. Les je po impregnaciji suh in ga lahko takoj obdelujemo.

2.5 UPORABA BAKROVIH PRIPRAVKOV ZA ZAŠČITO LESA

2.5.1 Baker kot element in njegovo delovanje

Bakrovi pripravki se zaradi ugodnega razmerja med ceno in učinkovitostjo že skoraj 250 let uporabljajo za zaščito lesa (Richardson, 1997). V preteklosti so bakrove učinkovine zaradi boljše vezave v les kombinirali s kromovimi solmi, danes pa je uporaba kromovih spojin za zaščito lesa, zaradi potencialne rakotvornosti, v EU celo prepovedana (BPD 1998). Na evropski komisiji trenutno potekajo razprave, da bi uporabo kromovih spojin kljub vsemu še vedno dovolili. Kljub vsemu pričakujemo, da se bo uporaba kroma za zaščito lesa v prihodnjih letih bistveno zmanjšala tudi v ostalih državah. V bakrovih zaščitnih pripravkih za les so zato krom že danes večinoma nadomestili amini. Še posebej se je izkazal etanolamin, ki ga vsebujejo številni komercialni bakrovi pripravki za les (Humar in Pohleven, 2005).

2.5.2 Vezava bakra v les

Baker zelo pogosto uporabljamo kot bakrov(II) sulfat ali bakrov(II) oksid. Oba se zelo slabo vežeta na lesne komponente, ker z njimi ne reagirata. Pri tem pride le do adsorpcije, zato se hitro izpereta. Za izboljšanje vezave dodajamo pripravkom krom ali pa amine (Hughes, 1999), ki omogočajo, da pride do reakcije med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami na komponentah lesa kot prikazuje enačba (2):



Posledica te reakcije je znižanje vrednosti pH raztopine oz. njeno zakisanje med postopkom impregnacije lesa (Hughes, 1999). Od vrednosti pH raztopine in koncentracije bakra pa je odvisna količina adsorbiranega bakra. Če je koncentracija bakra v raztopini nizka, je vrednost pH raztopine bliže nevtralnim vrednostim; raztopina postane manj kislina in del bakra se med impregnacijo ne adsorbira, temveč obori v obliki bakrovega hidroksida. K temu pripomore tudi les, ki je rahlo kisel in ima veliko pufersko kapaciteto (Albert in sod., 1999).

Znano je, da se ob prisotnosti kroma v zaščitnem sredstvu zelo dobro izboljša vezava bakrovih pripravkov v les. Postopek vezave ali fiksacije zaščitnega sredstva v les je razdeljen na tri časovna območja (Eaton in Hale, 1993):

- prva reakcijska cona je zelo kratkotrajna,
- druga reakcijska cona lahko včasih izostane oz. je lahko zelo kratka, pri čemer se lahko ves krom obori ali se veže z ligninom,
- v tretji reakcijski coni pa v glavnem poteka redukcija kromovih ionov na celuloznih molekulah.

V primerjavi s krom - bakrovimi pripravki je zelo malo znanega o vezavi in reakciji aminov, bakra in lesa. Kemijsko so amini derivati amoniaka in nastanejo z zamenjavo enega ali več vodikovih atomov z organskimi radikali. Pri tem zaščitnem pripravku so možne tri oblike fiksacije v les (Hartley in Kidd, 1987; Jin in Archer, 1991; Lewis, 1992; Jiang in Ruddick, 1999):

- izmenjava ionov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina in hemiceluloz (Jin in sod., 1990),
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971; Walker in sod., 1993),
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko se amini odparijo iz lesa (Hartford, 1972).

Zadnja razlaga se nanaša na zaščitna sredstva na osnovi močno hlapnega amoniaka, kar pa ne velja za manj hlapne amine, ki imajo višje vrelišče. Raziskave zaščitnih sredstev na osnovi amoniaka so pokazale, da ves ne izpari iz lesa in da ga nekaj reagira z lesom (Ruddick in Xie, 1995). Del, ki ostane, pa je koordiniran na baker (Pohleven in sod., 1994; Humar, 2002).

Pomembno vlogo pri vezavi bakrovih zaščitnih pripravkov na osnovi aminov pa ima pH vrednost raztopine. Od nje je odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Višja pH vrednost pripravka povečuje absorpcijo bakra ter vpliva na enakomernejšo porazdelitev zaščitnega sredstva po celični steni (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000b). Pri nižjih pH vrednostih so bile pri hemicelulozi identificirane

kislinske skupine kot primarna mesta za ionsko izmenjavo, medtem ko velja lignin za pomembno mesto ionske izmenjave pri višji pH vrednosti (Pizzi, 1982; Cooper, 1991).

2.5.3 Najnovejši bakrovi pripravki za zaščito lesa

Prva resna alternativa klasičnim zaščitnim pripravkom na osnovi bakra in kroma je bila aktivna učinkovina, imenovana Cu-HDO (N-cyclohexyl-N-nitrosohydroxyl amin baker), ki so jo razvili v podjetju dr. Wolman. Na trgu je bila najprej dostopna pod komercialnim imenom Wolmanit CXS, danes pa kot Wolmanit CX ali Wolmanit CX-10. Naprodaj je kot 10 % vodna raztopina. Na leto izdelajo okoli 1000 ton te učinkovine (Hughes, 1999). Nad vrednostjo pH 7 je Cu-HDO topen v vodi. Ko pa se vrednost pH zniža, izpade kot netopna sol. Les je kisel in ima veliko pufersko kapaciteto, zato med impregnacijo zaradi kislega okolja pride do tvorbe netopnih kompleksov Cu-HDO.

V preteklosti so bili uporabljeni zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin in amoniaka, v novejših pripravkih so amoniak uspešno nadomestili amini. Bakrove učinkovine najpogosteje kombiniramo z etanolaminom ali trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti jim dodajamo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki služijo tudi kot sekundarni fungicidi. Takšne pripravke v ZDA označujejo s kratico ACQ (Zhang in Kamdem, 2000a).

Les, zaščiten s pripravki na osnovi aminov in bakra, lahko v določenih primerih vgrajujemo tudi v zemljo, vendar je navzem pripravka v tem primeru skoraj še enkrat večji kot pri lesu, ki smo ga zaščitili s CCA.

Ker se bor kot sekundarni biocid iz lesa zelo izpira, so dolgo časa iskali primerni biocid: vodotopen biocid, ki bi imel tako fungicidne kot tudi insekticidne lastnosti. Kot zelo učinkoviti so se izkazali pripravki na osnovi bakrovih spojin, aminov in azolov. V Veliki Britaniji podjetje Arch prodaja takšne pripravke pod blagovno znamko Tanalith E. Zaradi izredno dobre propagandne akcije je večina impregnacijskih postaj v Veliki Britaniji namesto CCA pričela uporabljati ta pripravek. V Sloveniji ta pripravek uporablja Imont

Dravograd. Les, zaščiten s Tanalithom E je odporen proti večini gliv razkrojevalk, ne zaščiti pa ga pred tolerantnimi izolati gliv.

Večina novih pripravkov je manj učinkovitih kot klasična pripravka CCA in CCB, zato moramo les prepojit z večjo količino zaščitnih učinkovin. Priporočeni navzem za lesne drogove, vgrajene v zemljo je, za pripravek na osnovi bakra, aminov in kvartarnih amonijevih spojin (ACQ), skoraj šestkrat višji kot pri impregnaciji s sredstvom CCA. Zaradi večjih navzemov se bodo iz tako zaščitenega lesa sproščale večje količine težkih kovin. Baker je še posebej škodljiv za morske organizme, zato se za zaščito lesa v stiku z morskovo vodo še vedno najpogosteje uporabljajo pripravki CCA (Humar, 2004a).

Danes se v zaščiti lesa uveljavlja kombinacija različnih materialov in postopkov. Uporabo le-teh pa pogojujejo ekonomske in ekološke zahteve. Če je le mogoče, se pri zaščiti lesa izogibamo uporabi biocidov. Ekološka osveščenost je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov brez vsebnosti težkih in strupenih kovin ter topil. Novi zaščitni pripravki naj bi delovali čimbolj selektivno na škodljivce, hkrati pa bi bili biološko razgradljivi. Dandanes se že uporabljajo metode zaščite lesa brez uporabe biocidov. Na trgu so prisotne že nekaj let, žal pa večji razmah preprečuje relativno visoka cena, zato bo naslednja generacija zaščitnih sredstev po vsej verjetnosti še vedno vsebovala bakrove komponente.

3 MATERIAL IN METODE

Za preizkušanje vezave bakrovih pripravkov v les smo uporabili mešanice različnih zaščitnih pripravkov, sestavljenih iz bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, oktanojske kisline ter borove spojine (topbor). Iz teh komponent smo v različnih koncentracijah in kombinacijah pripravili tri različne mešanice. Učinkovitost vezave bakrovih pripravkov smo določali v skladu z »nekoliko« modifcirano standardno metodo SIST ENV 1250/2 (1994).

3.1 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV IN VZORCEV

3.1.1 Priprava mešanic zaščitnih pripravkov

Za testiranje smo pripravili tri različne kombinacije zaščitnih pripravkov, ki nam omogočajo največ informacij o vezavi bakra v les. Uporabljene sestavine v pripravkih so predstavljene v Preglednici 3.

Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov.

Sestavina	Kemijska formula	Proizvajalec	Čistost	Molska masa (g/mol)	Oznaka
Bakrov(II) sulfat	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	MERCK	PA	249	CuS
Etanolamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MERCK	PA	61,1	EA
Kvartarna amonijeva spojina*	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CINR}$	MERCK	PA	169,4	Q
Topbor	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$	MERCK	PA	412,5	B
Oktanojska kislina	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	MERCK	PA	144,2	O

* Akildimetil benzil amonijev klorid (QUAT)

Prvi pripravek je bil sestavljen le iz bakrovega(II) sulfata in etanolamina (CuE), v drugega pa smo dodali še oktanojsko kislino (CuEO). Tretje zaščitno sredstvo je bilo najkompleksnejše. Poleg naštetih sestavin smo vanj primešali še kvartarno amonijevo spojino in topbor (CuEOQ), kar je predstavljeno v Preglednici 4.

Preglednica 4: Sestava zaščitnih pripravkov za impregnacijo lesnih vzorcev. Koncentracija bakra v izhodiščnem pripravku je bila 0,5 %.

Kombinacije raztopin	Sestavina	Masna koncentracija (g/L)
CuE	Bakrov(II) sulfat	19,65
	Etanolamin	28,85
CuEO	Bakrov(II) sulfat	19,65
	Etanolamin	28,85
	Oktanojska kislina	4,05
CuEOQ	Bakrov(II) sulfat	19,65
	Etanolamin	28,85
	Oktanojska kislina	4,05
	Kvartarna amonijeva spojina	5,00
	Topbor	11,35

Pri pripravi mešanic smo pazili na vrsti red dodajanja komponent zaradi boljšega mešanja. Posamezne sestavine smo dodajali po naslednjem vrstnem redu.

- $CuE = EA + DV + CuS + DV$
- $CuEO = EA + DV + CuS + O + DV$
- $CuEOQ = EA + DV + CuS + O + DV + B + Q + DV$

Na koncu smo vse tri zaščitne pripravke postavili na magnetno mešalo in mešali toliko časa, da so se vse sestavine dobro raztopile. Pri pripravi zaščitnih pripravkov za impregnacijo smo uporabili naslednje pripomočke:

- laboratorijsko žličko,
- čaše (1000 mL),

- tehtnico (natančnost $\pm 0,01$ g, Sartorius, Železniki) in
- magnetno mešalo (IKA colorsquid).

Ko smo pripravili izhodiščne pripravke z 0,5 % koncentracijo bakra, smo z redčenjem pripravili še pripravke s petkrat nižjo koncentracijo ($c_{Cu} = 0,1$ %).

Vsem pripravkom smo s pH metrom Metrohm 827 pH LAB določili izhodiščne pH vrednosti. Pred merjenjem smo aparat umerili s pufri z vrednostmi 4, 7 in 9,0. Nato pa smo s pomočjo žveplove kisline H_2SO_4 in natrijevega hidroksida (NaOH) uravnali pH vrednost pripravkov. Dvema pripravkoma smo vrednosti pH zvišali, dvema pa znižali. Podrobnosti so prikazane v Preglednici 5.

Preglednica 5: Koncentracija in vrednost pH uporabljenih pripravkov.

Pripravek	c_{Cu}	pH okrajšava*	Vrednost pH
CuE	0,1 %	b1	10,71
		b2	11,26
		k1	9,27
		k2	8,65
		n	9,84
	0,5 %	b1	10,84
		b2	11,85
		k1	9,26
		k2	8,58
		n	9,86
CuEO	0,1 %	b1	10,75
		b2	11,51
		k1	8,55
		k2	9,19
		n	9,90
	0,5 %	b1	11,02
		b2	10,01
		k1	8,55
		k2	9,26
		n	10,03
CuEOQ	0,1 %	b1	10,39
		b2	11,20
		k1	8,91
		k2	8,45
		n	9,37
	0,5 %	b1	10,46
		b2	11,47
		k1	8,81
		k2	8,21
		n	9,40

* Oznaka n označuje pripravke z nespremenjenim pH, b označuje pripravke z višjimi, k pa z nižjimi vrednostmi pH od izhodiščnega pripravka.

3.1.2 Priprava vzorcev

Vzorci so izžagali iz tangencialnih desk beljave smrekovega lesa (*Picea abies*). Letnice so potekale pod kotom 45°. Vzorci so bili brez grč, razpok, smolnih kanalov, trohnobe ali kakršnihkoli drugih znakov biotskih ali abiotskih poškodb. Izdelali smo jih v skladu s standardom SIST ENV 1250/2 (1994). Standard predvideva vzorce velikosti 50 mm × 25 mm × 15 mm. Pred testom smo jim obrusili robove ter jih oštevilčili. Pripravili smo 180 vzorcev, ki smo jih razdelili v skupine po šestdeset glede na pripravek, s katerim smo jih kasneje impregnirali.

- Vzorci od 1 do 60 (zaščiteni s pripravkom CuE, ena polovica s koncentracijo bakra 0,1 %, druga pa s koncentracijo elementarnega bakra 0,5 %).
- Vzorci od 61 do 120 (zaščiteni s pripravkom CuEOQ, ena polovica impregnirana s koncentracijo bakra 0,1 %, druga pa s koncentracijo bakra 0,5 %).
- Vzorci od 121 do 180 (zaščiteni s pripravkom CuEO, ena polovica prepojena s koncentracijo bakra 0,1 %, druga pa s koncentracijo bakra 0,5 %).

3.2 IMPREGNACIJA VZORCEV IN DOLOČANJE NAVZEMA

Vzorci so pred impregnacijo stehali na 0,0001g natančno (m_1). Zložili smo jih v čaše ter jih obtežili, da ne bi pri zalitju z sredstvom splavali na površino. Vzorci v čašah smo zatem prelili s pripravkom ter jih postavili v komoro za impregniranje Kambič.

Za impregnacijo vzorcev smo uporabili vakuumsko-tlačno komoro. Zaradi omejenih dimenzij komor smo naenkrat lahko impregnirali vzorce v šestih čašah. V komori smo najprej vzpostavili podtlak na -0,5 bara in ga vzdrževali dvajset minut, nato smo ga znižali na -0,7 bara. Vakuum smo vzpostavljali postopoma, saj lahko pri prehitro vzpostavljenem podtlaku pride do intenzivnega penjenja zaščitnega pripravka. Po desetih minutah smo najprej tlak v komori izenačili, nato pa povečali na 5 barov ter ga vzdrževali še nadaljnjih

deset minut, nato pa izenačili tlak v komori z zunanjim ter vzorce v čašah namakali še dve uri. Impregnirane vzorce smo nato pobrali iz čaš, jih narahlo obrisali s papirnato brisačo ter jih ponovno stehali (m_2) in jim izračunali navzem.

3.2.1 Fiksacija pripravkov

Po impregnaciji so sledili štirje tedni fiksacije pripravkov v les. Prvi teden so se sušili v zaprtih komorah, drugi in tretji v polzaprtih, četrti teden pa v odprtih komorah. Na ta način smo simulirali naravno sušenje impregniranega lesa.

3.2.2 Določanje navzema

Navzem je količina zaščitnega sredstva, ki jo les vpije pri postopku impregnacije in ga izražamo v enotah, ki jih določa oblika lesnega izdelka. Poznamo dve vrsti navzemov: suhi in mokri navzem. Suhi navzem se določa potem, ko je topilo izparelo. Mokri navzem pa se določa takoj po impregnaciji in predstavlja celotno količino navzetega zaščitnega pripravka.

Mokri navzem najlažje določimo gravimetrično (3)

$$r^{(v)} = (m_2 - m_1) / V [kg / m^3] \quad \dots(3)$$

$r^{(v)}$ mokri navzem impregniranih vzorcev lesa

m_1 masa vzorca pred impregniranjem (kg)

m_2 masa vzorca po impregniranju (kg)

V volumen vzorca (m^3)

3.3 IZPIRANJE BAKRA

Postopek izpiranja bakra smo izvedli po prirejeni standardni laboratorijski metodi SIST ENV 1250/2 (ECS, 1994). Suhe vzorce smo s čelne strani zaščitili z raztaljenim parafinom. Zaradi boljše zaščite smo raztaljeni parafin nanesli dvakrat ter na ta način preprečili večje

izpiranje v longitudinalni smeri. Vzorce smo postavili v čaše po tri skupaj in jih obtežili z utežmi. Prelili smo jih s 300 mL destilirane vode, ki smo jo pripravili v laboratoriju Katedre za patologijo in zaščito lesa ter jih postavili na električni stresalnik (STR – 30, TJ). Stresali smo jih s frekvenco 55 nihajev na minuto.

Vodo smo menjavali vsak dan, z izjemo sobote in nedelje, in sicer devet dni zapored. Zaradi primerljivosti rezultatov smo izpiranje vedno pričeli v ponedeljek. Izprano vodo smo zbirali v plastenkah, na koncu pa od vsakega zbranega izpirka odvzeli 50 mL vzorca za kemijsko analizo. Vzorce vode smo do analize shranili v zamrzovalni skrinji pri -20 °C.

3.4 KEMIJSKA ANALIZA IZPIRKA

Z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) smo v izpirkih določili koncentracijo bakra. Za analizo smo vzorce izpirkov razredčili z deionizirano vodo, tako da smo uravnali koncentracijo bakra med 0,5 in 2 ppm (območje meritve). Meritve smo izvajali na spektrometru VARIAN SPECTRA AA DUO FS240 v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije. Tako pridobljene podatke smo pomnožili s faktorjem redčenja in dobili celotno količino izpranega bakra. Iz količine izpranega bakra smo izračunali, kolikšen delež bakra se je izpral iz lesa.

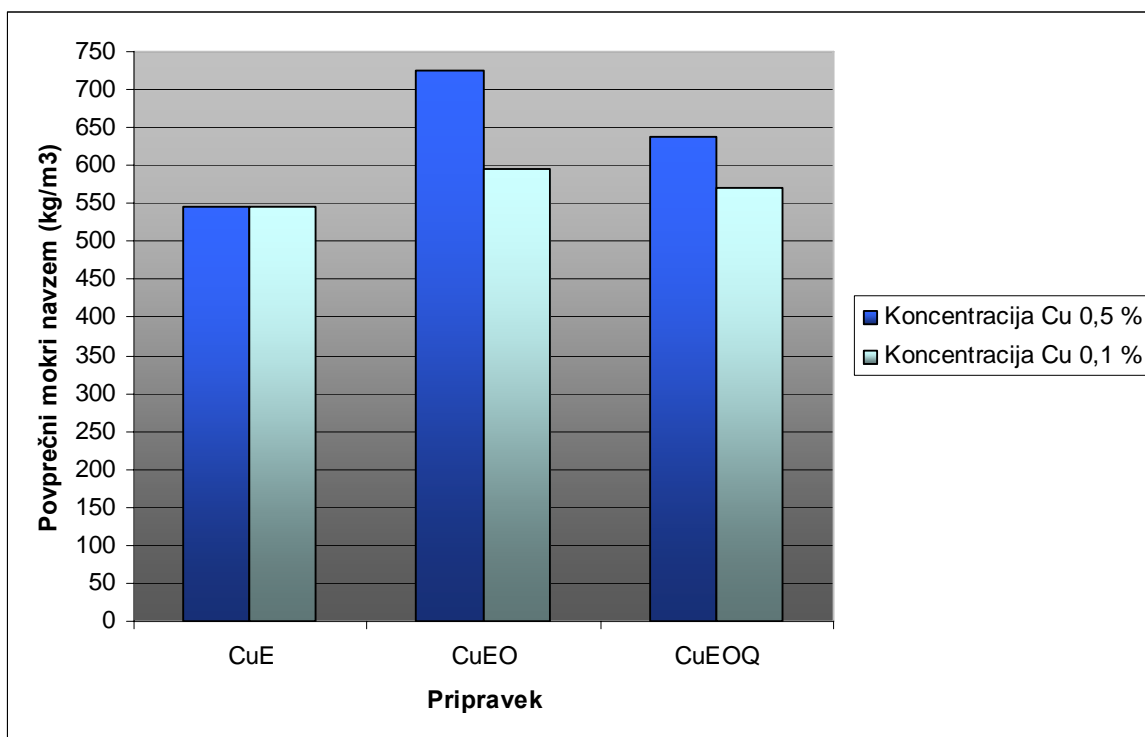
4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Vzorci smo impregnirali z modificiranim kotelskim postopkom polnih celic. Po impregnaciji smo vzorcem gravimetrično določili mokri navzem, ki nam pove, koliko zaščitnega pripravka je prodrlo v les. Vzorci so med impregnacijo v povprečju vpili od 545 do 725 kg/m³ zaščitnega pripravka. Iz podatkov v Preglednici 6 je razvidno, da smo pri vzorcih, ki smo jih impregnirali z bolj koncentriranimi pripravki, določili nekoliko višje navzeme, kot pri vzorcih, ki smo jih impregnirali s pripravki nižjih koncentracij. O podobnih rezultatih poročajo tudi (Jecl, 2005; Gorše, 2005 in Golež, 2006). Glavni razlog za višji navzem bolj koncentriranih pripravkov se skriva v etanolaminu. Etanolamin zmanjša površinsko napetost pripravkov, zato bolj koncentrirani pripravki lažje in bolje prodrejo v les kot pa manj koncentrirani (Hughes, 1999). Nekoliko višji navzem smo določili pri vzorcih impregniranih s pripravkoma CuEO in pa CuEOQ, ki vsebujeta največ aktivnih učinkovin (Slika 1). Rezultati potrjujejo dejstvo, da so aktivne učinkovine dovolj majhne, da lahko prodrejo v celično steno.

Preglednica 6: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov.

Pripravek	Koncentracija Cu (%)	Povprečje m ₁ (g)	Povprečje m ₂ (g)	Povprečni mokri navzem (kg/m ³)
CuE	0,5	9,02	19,24	545
	0,1	8,82	19,07	546
CuEO	0,5	8,85	22,45	725
	0,1	8,84	22,00	595
CuEOQ	0,5	9,01	20,99	638
	0,1	8,87	19,57	570



Slika 1: Povprečni mokri navzem pri vzorcih, vakuumsko impregniranih z različnimi baker-etanolaminskimi zaščitnimi pripravki.

4.2 IZPIRANJE BAKROVIH UČINKOVIN IZ LESA

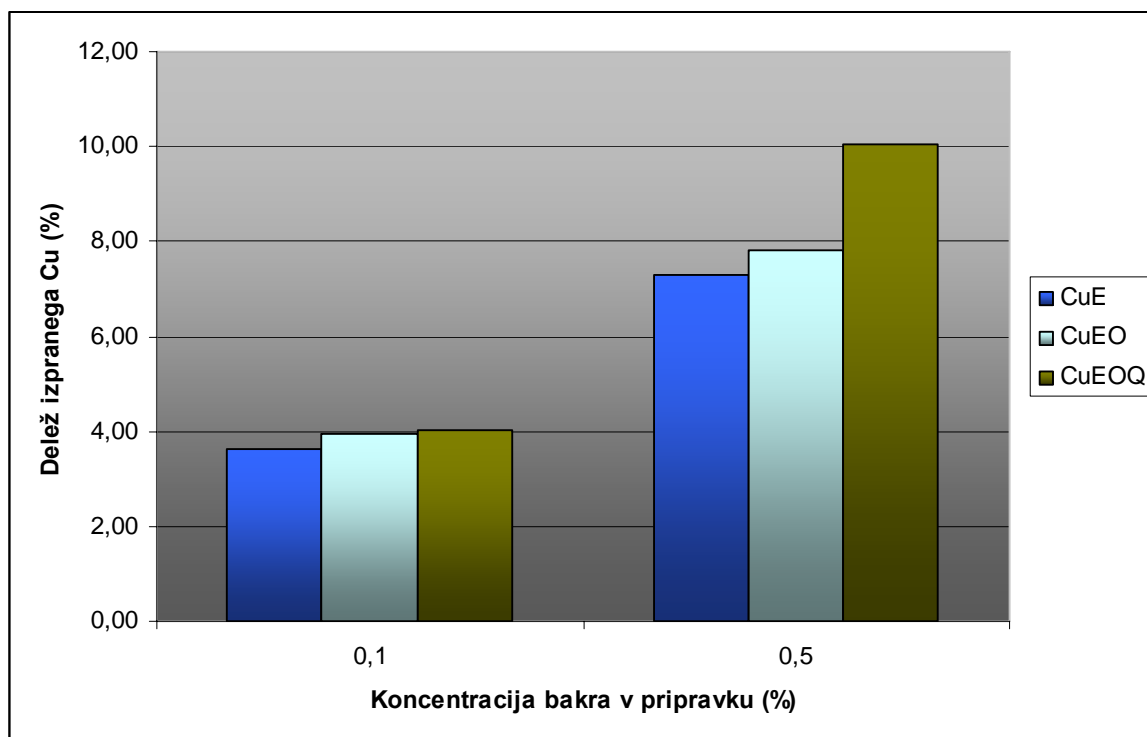
4.2.1 Vpliv koncentracije na izpiranje

Iz rezultatov na Sliki 1 lahko razberemo, da so vzorci, impregnirani s pripravki višje koncentracije, vpili več zaščitnih pripravkov, kot tisti, impregnirani z nižjo koncentracijo, z izjemo pripravka CuE, kjer sta navzema primerljiva.

Preglednica 7: Deleži izpranega bakra iz lesa v odvisnosti od koncentracije aktivnih učinkovin in sestave baker-etanolaminskih pripravkov. Prikazani so podatki za pripravke z nespremenjenimi vrednostmi pH.

Pripravek	Koncentracija Cu	pH okrajšava	pH	Delež izpranega Cu [%]
CuE	0,1	n	9,84	3,6
	0,5	n	9,86	7,3
CuEO	0,1	n	9,90	4,0
	0,5	n	10,03	7,8
CuEOQ	0,1	n	9,37	4,0
	0,5	n	9,40	10,0

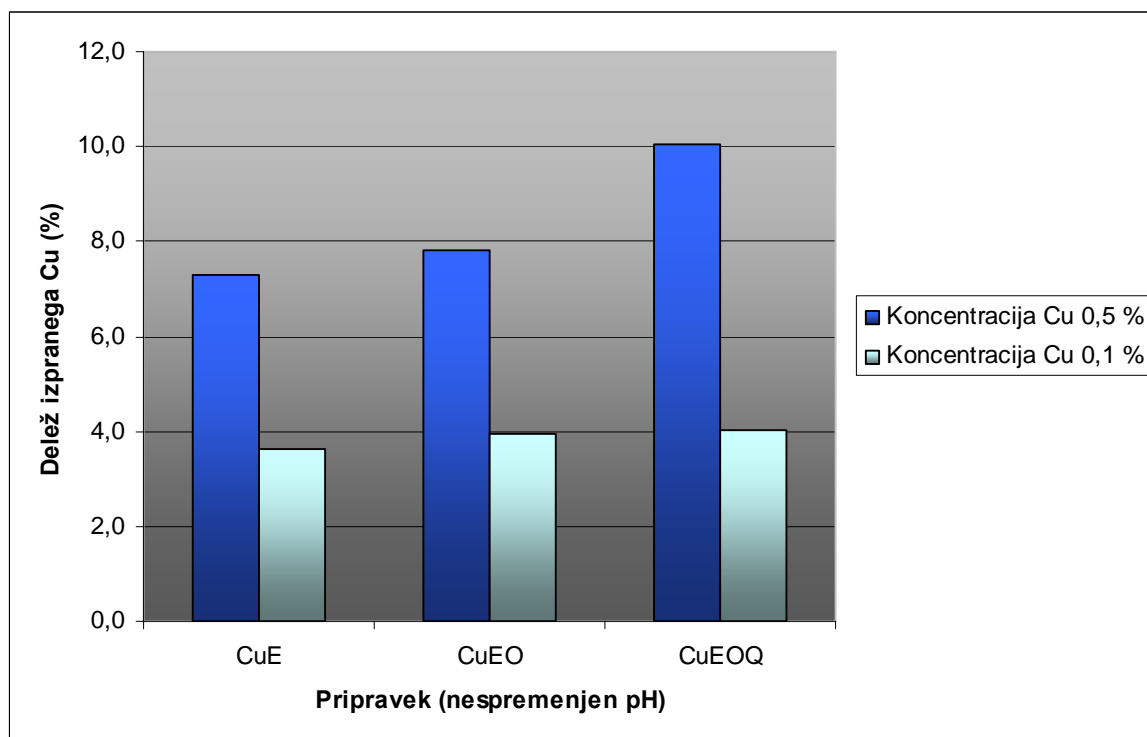
Po drugi strani pa se je iz vzorcev, impregniranih s pripravki višje koncentracije, izpral večji delež bakra kot iz vzorcev, ki so bili impregnirani z nižjo koncentracijo, kar je razvidno s Slike 2. Verjetni razlog za takšen rezultat fiksacije bakra v les se skriva v vrednosti pH raztopine in previsoki koncentraciji etanolamina v pripravku. Bolj ko je raztopina bazična, slabša je fiksacija. Bolj koncentrirani pripravki z večjim deležem amina imajo bolj bazičen pH, kar poslabša vezavo bakra v les. Prav tako lahko izpiranje poveča visoka koncentracija etanolamina, ki depolimerizira lignin in s tem zveča izpiranje bakra iz lesa (Petrič in sod., 2000). Na slabšo fiksacijo bakra v vzorcih, impregniranih z višjo koncentracijo, vpliva tudi število reakcijskih mest, na katere se lahko vežeta baker in etanolamin. To število je omejeno, zato se lahko zgodi, da v primeru impregnacije lesa s pripravki visokih koncentracij zmanjka reakcijskih mest in aktivne učinkovine se odložijo v celičnih lumnih in se kasneje lažje izperejo iz lesa. Torej imajo vzorci, ki so impregnirani s pripravki višjih koncentracij, teh mest premalo, zato del aktivnih učinkovin ostane v obliki kristalov v celičnih lumnih, kjer so bolj podvržene izpiranju (Humar, 2002).



Slika 2: Delež izpranega bakra iz smrekovega lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi zaščitnimi pripravki.

4.2.2 Vpliv sestave pripravka na izpiranje

Vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les je navadno za razred slabša od vezave klasičnih zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in kroma. Iz vzorcev, impregniranih s pripravki na osnovi bakra in kroma, se v povprečju izpere med 0,1 in 0,5 % navzetega bakra. Po drugi strani pa je izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa, zaščitene s pripravki na osnovi Cu in etanolamina mnogo višje (1,6 – 20 %). Vezavo Cu lahko močno izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom. Na splošno velja, da nižja ko so razmerja, boljše je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih molsko razmerje med bakrom in etanolaminom znaša med 1:2,5 do 1:6 (Zhang in Kamdem, 2000b). To razmerje je odvisno od vira bakra in dodanih kubiocidov ter ostalih aditivov. Kubiocidi v pripravku navadno negativno vplivajo na vezavo bakrovih učinkovin (Gorše, 2005). Razlogov za to pa si še ne znamo v celoti pojasniti.



Slika 3: Delež izpranega bakra iz smrekovega lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki.

Najboljšo vezavo pri najvišji koncentraciji smo določili pri pripravku na osnovi bakrovega(II) sulfata in etanolamina. Nekoliko slabši pa so bili rezultati pri pripravku CuEO. Iz vzorcev, impregniranih s takšnim pripravkom (CuE), se je pri najvišji koncentraciji po 28-ih dneh izpralo 7,3 % bakra, pri nižji koncentraciji pa le 3,6 % bakra. Etanolamin kemijsko reagira s komponentami lesa in bakrom ter tako omogoča njegovo vezavo. Iz vzporednih vzorcev, impregniranih s pripravki CuEO in CuEOQ, se je pri višji koncentraciji izpralo 7,8 in 10,4 % bakrovih učinkovin, pri nižji pa 3,9 oziroma 4,0 % (Slika 3). Omenimo lahko, da se je veliko več bakra izpralo iz pripravkov, ki so imeli bolj bazične vrednosti pH. Dodatek oktanojske kisline v vodni raztopini bakra in etanolamina vpliva tudi na vrednost pH ter tako vpliva tudi na vezavo.

4.2.3 Vpliv pH vrednosti na izpiranje

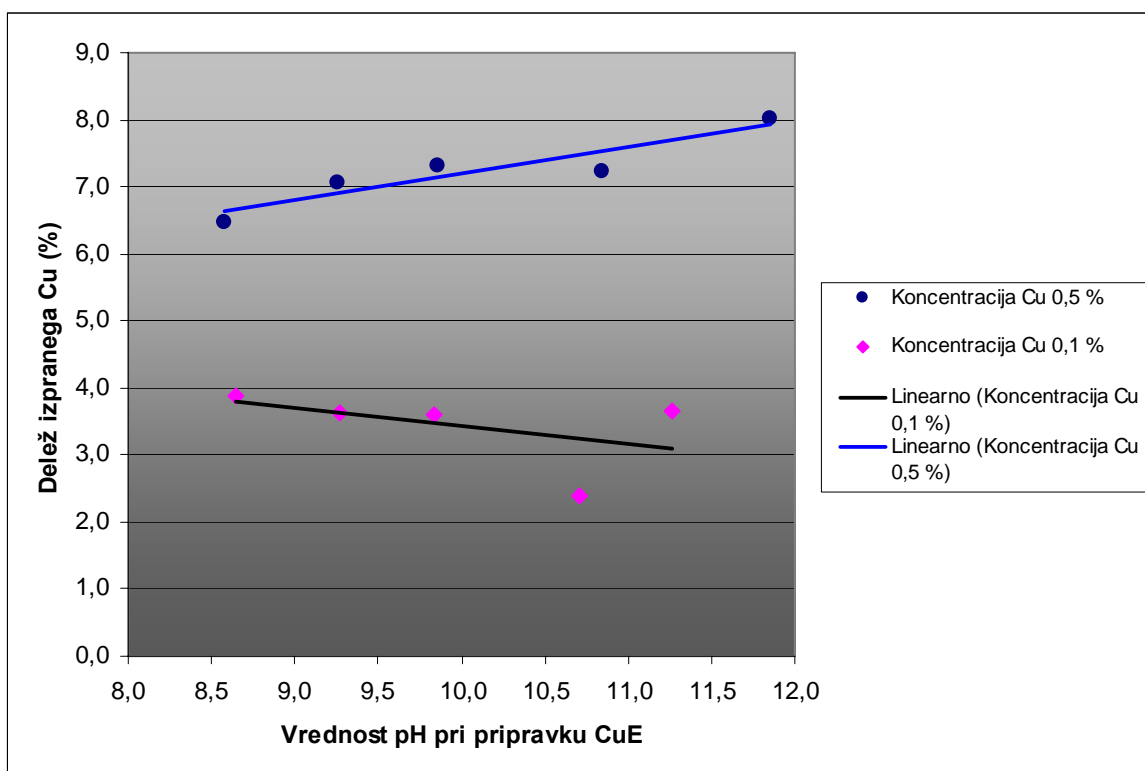
V Preglednici 8 so zbrani podatki, ki nam prikazujejo, kakšen je delež izpranega bakra v odvisnosti od pH vrednosti različnih baker etanolaminskih pripravkov.

Preglednica 8: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki v odvisnosti od vrednosti pH.

Pripravek	Koncentracija Cu	pH znak	pH	Delež izpranega Cu [%]
CuE	0,1 %	b1	10,71	2,4
		b2	11,26	3,7
		k1	9,27	3,6
		k2	8,65	3,9
		n	9,84	3,6
	0,5 %	b1	10,84	7,2
		b2	11,85	8,0
		k1	9,26	7,1
		k2	8,58	6,5
		n	9,86	7,3
CuEO	0,1 %	b1	10,75	6,3
		b2	11,51	5,0
		k1	8,55	3,7
		k2	9,19	5,0
		n	9,90	4,0
	0,5 %	b1	11,02	9,9
		b2	10,01	7,2
		k1	8,55	4,5
		k2	9,26	5,9
		n	10,03	7,8
CuEOQ	0,1 %	b1	10,39	6,9
		b2	11,20	5,9
		k1	8,91	4,4
		k2	8,45	5,7
		n	9,37	4,0
	0,5 %	b1	10,46	20,3
		b2	11,47	9,3
		k1	8,81	7,9
		k2	8,21	16,0
		n	9,40	10,0

Pri pripravku CuE s koncentracijo bakra 0,1 % smo ugotovili, da med pripravki z različnimi vrednostmi pH ni velikih razlik v izpiranju Cu učinkovin iz lesa. Najmanjše izpiranje iz lesa smo določili pri vzorcih, impregniranih z rahlo bolj alkalnim pripravkom (pH = 10,71), kjer se je iz lesa izpralo le 2,4 % navzetega bakra. V povprečju se je iz smrekovine, impregnirane s pripravkom CuE najnižje koncentracije, izpralo 3,4 % Cu.

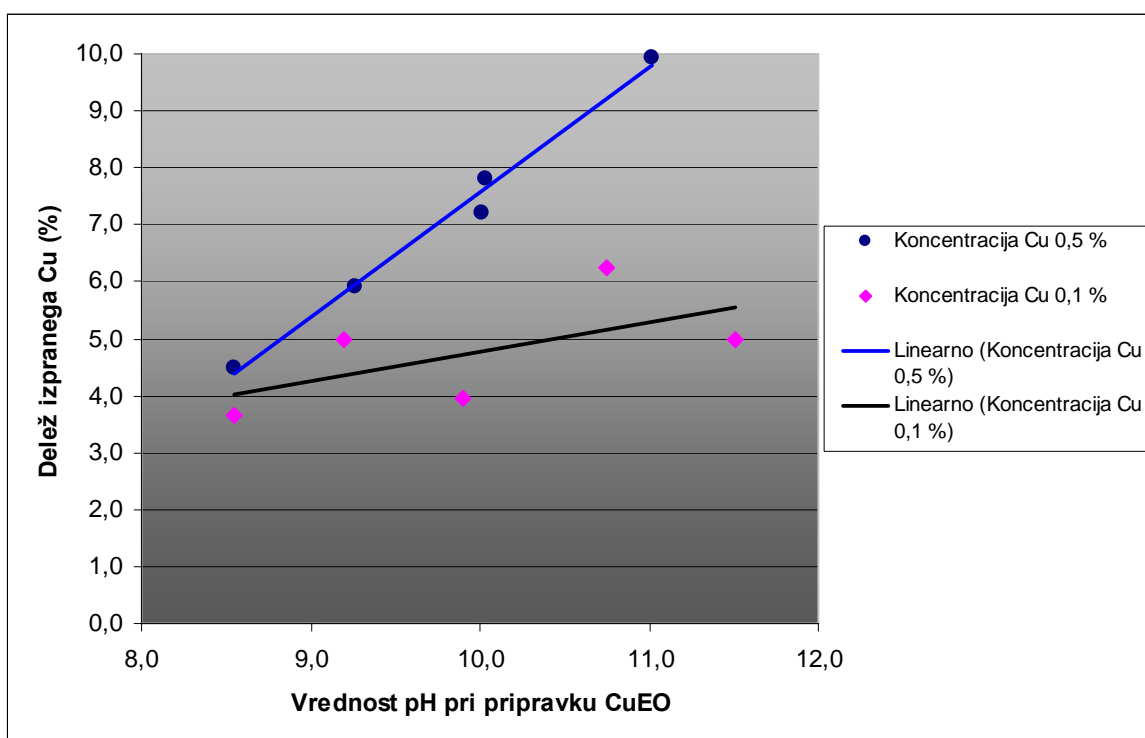
Pri istem pripravku Cu visoke koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$) je bila vezava v les slabša, v primerjavi s smrekovino, impregnirano s primerljivim pripravkom nizke koncentracije. Pri pripravku CuE najvišje koncentracije lahko opazimo, da pH pripravek vpliva na vezavo v les. Z naraščajočo vrednostjo pH pripravka narašča tudi delež izpranega bakra iz lesa (Slika 4). Najmanj bakra se je izpralo iz vzorcev, impregniranih s pripravkom z najnižjo vrednostjo pH (6,5 %), največ pa iz tistih z najbolj alkalnim pripravkom (8,0 %) (Preglednica 8, Slika 4).



Slika 4: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega s CuE pripravkom v odvisnosti od različnih pH vrednosti.

Naslednji pripravek, ki smo ga testirali, je CuEO, sestavljen iz bakrovega(II) sulfata, etanolamina in oktanojske kisline. Iz smrekovine, impregnirane s pripravkom CuEO nizke koncentracije, se je v povprečju izpral večji delež bakra kot iz vzporednih vzorcev, impregniranih s pripravkom CuE iste koncentracije. Za razliko od pripravka CuE smo pri pripravku CuEO določili izrazitejši vpliv vrednosti pH na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. Iz Slike 5 je dobro razvidno, da so se bolj alkalni pripravki bolj izpirali iz lesa. Najbolj intenzivno izpiranje smo določili pri pripravkih s pH vrednostjo 10,75, kjer se je iz smrekovine izpralo 6,3 % bakra, najmanj pa iz pripravkov s pH 8,5, kjer smo v izpirkih določili 3,7 % bakrovih spojin (Preglednica 8).

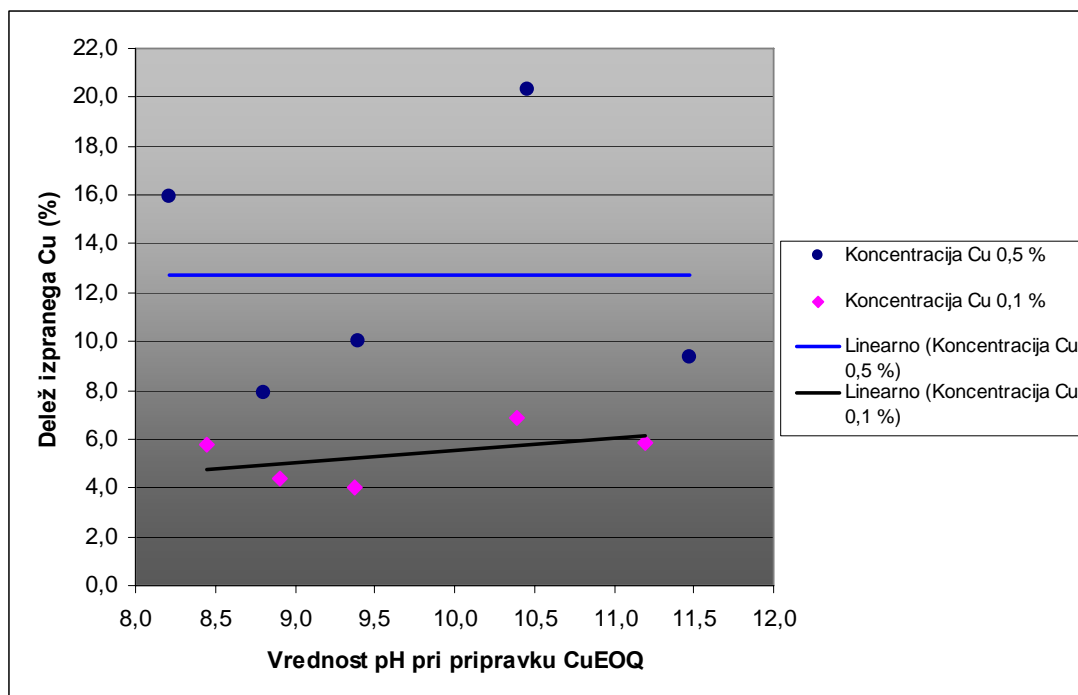
Vpliv vrednosti pH na izpiranje bakra iz lesa, zaščitenega s pripravkom CuEO visoke koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$) je primerljiv z izpiranjem iz smrekovine, zaščitenega z istim pripravkom nizke koncentracije ($c_{Cu} = 0,1 \%$). Največ bakrovih učinkovin se izpere pri višjih vrednostih pH, najmanj pa pri najnižjih. Tako se pri vrednosti pH 11,02 izpere 9,9 % bakra, pri najnižji vrednosti pH 8,5 pa le 4,5 % (Slika 5).



Slika 5: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega s CuEO pripravkom v odvisnosti od različnih pH vrednosti.

Vrednost pH ima na izpiranje pripravka CuEOQ bistveno manj enoznačen učinek kot na enostavnejša pripravka CuE in CuEO. Pripravek CuEOQ poleg bakra, etanolamina in oktanojske kisline vsebuje še kvartarno amonijevo spojino in topbor, zato sprememba vrednosti pH lahko bistveno bolj poruši ravnovesje v raztopini CuEOQ kot pri CuE ali CuEO. Iz vzorcev, impregniranih z raztopino CuEOQ nizke koncentracije se vezava poslabša tako ob dodatku kisline kot tudi ob dodatku natrijevega hidroksida (Preglednica 8). Tako se pri pH vrednosti 10,39 izpere 6,9 % bakra, pri vrednosti pH 11,20 pa nekoliko manj (5,9 %).

V primerih, ko smo vzorce impregnirali s pripravkom CuEOQ visoke koncentracije ($c_{Cu} = 0,5 \%$), smo opazili, da rahlo zakisanje izboljša vezavo ($pH = 8,81$; izpiranje = 7,9 %), medtem ko močnejše zakisanje vezavo močno poslabša. Verjetno smo s preveč intenzivnim zakisanim podrli ravnovesje v raztopini, kar se odraža v slabši vezavi (Slika 6). Najbolj intenzivno izpiranje pa smo določili pri vzorcih, impregniranih s pripravkom CuEOQ z vrednostjo pH 10,46. Iz teh vzorcev se je izpralo kar 20,34 % bakra (Slika 6), medtem ko se pri še nižji vrednosti pH vezava bakrovih učinkovin v les nekoliko izboljša. Razlogov za to izboljšanje si ne znamo razložiti.



Slika 6: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega s CuEOQ pripravkom v odvisnosti od različnih pH vrednosti.

Na koncu lahko povzamemo, da ima vrednost pH pomemben vpliv na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Na splošno lahko zaključimo, da višja kot je pH vrednost, več bakra se izpere iz impregniranega lesa. V kolikor pa v raztopino dodamo preveč kisline, pa lahko vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les močno poslabšamo.

5 SKLEPI

Zaščitni pripravki na osnovi bakra, etanolamina, bora, oktanojske kisline in kvartarne amonijeve spojine se med seboj dobro mešajo in ne tvorijo usedlin, če upoštevamo pravilni vrstni red dodajanja in mešanja sestavin. Prav tako so preko večjega časovnega obdobja stabilni in uporabni za zaščito lesa.

Sestava zaščitnega pripravka ni bistveno vplivala na mokri navzem po vakuumski impregnaciji. Po drugi strani so vzorci, impregnirani s pripravki višje koncentracije, vpili več zaščitnih pripravkov kot tisti, impregnirani z nižjo koncentracijo. Iz teh vzorcev se je izpral tudi večji delež bakrovih učinkovin.

Prisotnost etanolamina v zaščitnih pripravkih je pozitivno vplivala na vezavo bakrovih učinkovin, medtem ko so pripravki z dodatkom borovih in kvartarnih amonijevih spojin vezavo nekoliko poslabšali.

Na izpiranje bakra vpliva tudi vrednost pH pripravka. Rezultati nakazujejo, da se je več bakra izpralo iz vzorcev s pripravki, ki smo jim z NaOH zvišali vrednost pH. Po drugi strani je torej znižanje vrednosti pH v večini primerov izboljšalo vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Prevelika sprememba vrednosti pH pa zniža topnost baker-etanolaminskih kompleksov in vezavo baker-etanolaminskih pripravkov.

6 POVZETEK

Pripravki za zaščito lesa na osnovi bakrovih spojin se uporabljajo že zelo dolgo in so še vedno eden najpogostejših biocidnih pripravkov za zaščito lesa. Znano je, da je bakrove soli z lesom kemijsko ne reagirajo, ampak naj bi se le adsorbirale v les. Vežavo teh učinkovin izboljša prisotnost kromovih spojin. Ker so kromove spojine zdravju in okolju škodljive, se iščejo alternativne možnosti za fiksacijo bakra v les. Kot nadomestilo so se uveljavili amini in karboksilne kisline, ki so okolju in zdravju bolj sprejemljive.

V diplomski nalogi smo ugotavljali vpliv pH vrednosti baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov na vezavo bakrovih spojin v les. Pripravili smo tri različne pripravke na osnovi bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, borove spojine (topbor) ter oktanojske kisline v dveh koncentracijah. Smrekove vzorce smo impregnirali po vakuumskem postopku (postopek polnih celic) ter gravimetrično določili navzem.

Vzorce smo po štirih tednih kondicioniranja izpirali v skladu s standardno metodo SIST ENV 1250/2. Vzorcem smo pred izpiranjem zaščitili čela s tekočim parafinom, nato pa smo jih deset dni zapored stresali na stresalniku. V izpirkih smo nato z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) določili koncentracijo bakra in tako ugotovili njegovo fiksacijo v les.

Rezultati so pokazali, da se je pri nižji koncentraciji zaščitnih pripravkov iz impregniranega lesa izpralo manj bakra kot pri višji koncentraciji. Na izpiranje bakra vpliva tudi vrednost pH pripravka. Rezultati nakazujejo, da se je več bakra izpralo iz vzorcev s pripravki, ki smo jim z NaOH zvišali vrednost pH. Po drugi strani smo dokazali da je znižanje vrednosti pH v večini primerov izboljšalo vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les.

7 VIRI

Albert L., Nemeth I., Halasz G., Koloszar.J., Varga S.Z., Takacz L. 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red- heartwooded beach (*Fagus sylvatica* L) wood. Holz als Roh und Werkstoff, 57, 2: 75-76

Biocidal Prooducts Directive (98/8/EC). 1998. Official Journal of the European Communities L. 123, 1-63

Cooper P.A. 1991. Cation exchange adsorption of copper in wood. Wood Protection, 1, 1:9-14

Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre Science, 30, 4: 382-395

Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood – decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.

Envirotech Ventures International. 2002. enviromental advantages of using borates. <http://www.envirotech-wp.com/enviroment.htm>

Feltrin M. 2003. Vpliv aminov in karboksilnih kislin na fiksacijo bakra v zaščenem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 53 str.

Gorše M. 2005. Vpliv alkilamonijevega klorida na vezavo in učinkovitost bakrovih pripravkov. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 56 str.

Golež B. 2006. Vpliv časa fiksacije zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina na izpiranje. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: str. 24

- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservatives systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- Hartley D., Kidd H. 1987. The agrochemicals handbook. 2nd edition. Nottingham, The Royal Society of Chemistry: A144/Aug 87-A488/Aug 87
- Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. Thesis, London, Imperial College of Science, Tehnology and Medicine: 313 str.
- Humar M., Pohleven F. 2003. Razstrupljanje odpadnega z CCA ali CCB pripravki zaščitenega lesa z lesnimi glivami. Les, 55, 4: 48-53
- Humar M., Pohleven F., Šentjerc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Etolamine Wood Preservatives. Holzforschung, 57, 2: 127-134
- Humar M. 2004b. Zaščita lesa danes- -jutri. Les, 56, 6: 184 - 188
- Humar M. 2004a. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. Kemija v šoli, 16, 3: 21-26
- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2002: 149 str.
- Humar.M. 2003. Biocidi za zaščito lesa. Ljubljana Gospodarska zbornica Slovenije, <http://www.gzs.si/Nivo3.asp?ID=8575>
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57, 3: 57-62

Incineration of Waste Directive (2000/76/EC). 2000. Official Journal of the European Communities L 332, 91-112

Jiang X., Ruddick J.N.R. 1999. A spektroskopic investigation of copper ethylenediamine fixation in wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP, 99-20160: 13 str.

Jin L., Archer K. 1991. Interaction between copper based preservatives and wood. American Wood Preservative Association Proceedings, 87: 169-183

Jin L. Nicholas D.D., Schultz T.P. 1990. Dimensional stabilization and decay resistance of wood treated with brown - rotted lignin and copper sulfate. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 90-3608: 12 str.

Jecl B. 2005. Fiksacija pripravka na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline in bora v impregniranem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 25 str.

Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF – Oddelek za lesarstvo: 126 str.

Lebow S. 2004. Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for Residential Construction. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory Madison,

Landfill Directive (99/31/EC). 1999. Official Journal of the European Communities L 182, 1-19

Lewis R.J. 1992 Sax's dangerous properties of industrial materials. Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3, 3rd edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.

Nurmi A.J., Lindros L. 1994. Recycling of treated timber by copper smelter. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50030-94: 6 str.

- Pasek E.A., McIntyre C.R. 1993. Treatment and recycle of CCA hazardous waste. The international research group for wood preservation. IRG/ WP50007-93: 20 str.
- Petrič M., Murphy R.J., Morris I., 2000. Microdistribution of some copper and zinc containing waterborne and organic solvent wood preservatives in spruce wood cell walls. *Holzforschung*, 54, 1: 23-26
- Pizzi A. 1982. The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. II Fixation of the Cu/Cr system on wood. *Journal of Polymer Science. Chemistry ed.*, 20,11: 707-724
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries – summary of the answer to the questionnaire – the last correction in February 1998. Bruselj, COST E2: 2 str.
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščenega lesa pred škodljivci. *Nova revija*, 43, 3: 94 - 98
- Pohleven F., Šentjurc M., Dagarin F., 1994. Investigation of ammoniacal copper(II) octanoate in aqueous solutions and its determination in impregnated wood. *Holzforschung*, 48, 5: 371-374
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. *Forest products journal*, 50, 9: 12-19
- Richardson H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122
- Ruddick J.N.R., Xie C. 1995. Influence of the enhanced nitrogen in ammoniacal copper treated wood on decay by brown and white fungi. *Material und Organismen*, 29, 3: 93-104

Solvent Emissions Directive (99/13/EC). 1999. Office for Official Publications of the European Communities LO13, 1-26

Solo-Gabriele H., Kormienko M., Gary K., Townsend T., Stook K., Tolaymat T. 2000. Alternative chemicals and improved disposal-end management practices for CCAtreated wood. Final draft: 16 str.

SIST EN 335-1/2, Durability of wood and derived materials – definition of hazard classes of biological attack – part 1. = Trajnost lesa in lesnih materialov – Definicija razredov ogroženosti pred biološkim napadom – 1. del: Splošno. 1992: 13 str.

SIST ENV 1250/2. European Committee for standardization, Wood preservatives; Methods for measuring losses of active ingredients and other preservation ingredients from treated timber – Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water. 1994, pp 16.

Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. The role of Hydrogen Bonding in Pit Aspiration. *Holzfoschung*, 25, 3: 143-152

Tang H., Ruddick J.N.R. 1994. Evaluating the potential of Amine chemicals for use as Wood Protecting Agents. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRGA/WP, 94-30049: 1-1

Thompson R. 1991. The chemistry of wood preservation. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 315 str.

Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001 Conservation of Wood Artifacts. Berlin, Springer: 165-265

Walker J.C.F., Butterfield B.G., Haris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993. Primary wood Processing; Principles and practice, London, Chapman & Hall: 121-151

Zabel R.A., Morrell J.J. 1992. Wood microbiology-decay and its prevention. New York, Academic press: 476 str.

Zyskowski J., Kamden D.P. 1989. Ultraviolet Spectrophotometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization of Copper Naphenate. Wood and Fibre Science, 31, 4: 441-446

Zhang J., Kamdem D.P. 2000b. Interactions of cooper-amine with southern pine. Retention and Migration. Wood and Fibre Science, 32, 4: 332-339

Zhang J., Kamdem D.P. 2000a. EPR analyses of cooper-amine treated southern pine. Holzforschung, 54, 4: 343-348

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Mihi Humarju za zanimivo temo in nasvete v zvezi z diplomskim delom, recenzentu doc. dr. Marku Petriču za opravljeno strokovno recenzijo ter ostalim delavcem na Katedri za Patologijo in zaščito lesa, ki so kakor koli pomagali pri mojem delu.

Zahvaljujem se tudi delavcem v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije za pomoč pri opravljanju kemijske analize bakra ter prof. Marti Petrović za opravljeno lektoriranje diplomskega dela.

Posebej pa bi se rad zahvalil domačim za podporo in potrpežljivost v vseh letih študija.